

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-167215

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C09B 57/00

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 10-267540

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 22.09.1998

(72)Inventor : HU NAN-XING
ONG BENG S

(30)Priority

Priority number : 97 942752 Priority date : 02.10.1997 Priority country : US

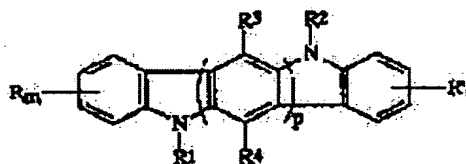
(54) PHOTOCONDUCTIVE IMAGE FORMING MEMBER CONTAINING
INDOLOCARBAZOLE

(57)Abstract:

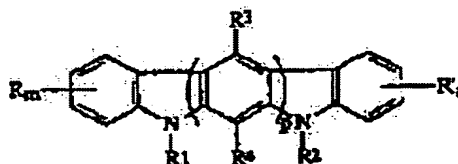
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a layered photoreactive image forming member improved having susceptibility to visible rays by incorporating a charge transfer layer containing an indolocarbazole selected from specified plural kinds, or if necessary, a mixture of these into a photoconductive image forming member.

SOLUTION: This photoconductive image forming member contains a charge transfer layer containing an indolocarbazole expressed by formula I, formula II or the like, or if necessary, a mixture of these. In formulae, R, R' are independently selected from a group consisting of hydrogen atom, halogen atom, alkyl, alkoxy and aryl groups, (m), (n) are each 0 to

4, R₁, R₂ are independently selected from a group consisting of alkyl, aryl, vinyl and diarylaminoaryl groups, R₃, R₄ are each independently selected from a group consisting of hydrogen atoms, alkyl, alkoxy, aryl groups or halogen, and (p) is 1 to 3.



I



II

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

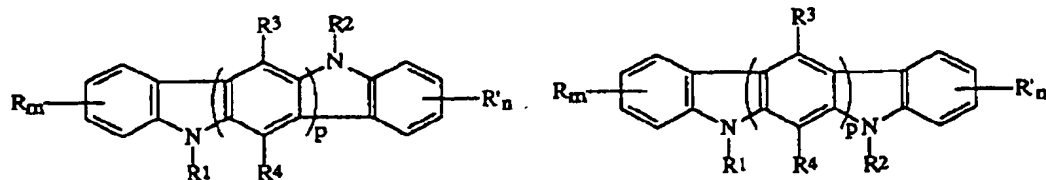
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

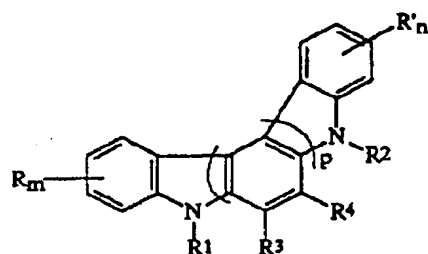
[Claim 1](Ia) of a following formula, (IIa), (IIIa), (IVa), (Va), Or it is an image formation member of photoconductivity containing indolo carbazole expressed with (VIa), or a charge transport layer which contains those mixtures if needed, R and R' in a following formula of said indolo carbazole, It is uniquely chosen out of a group which consists of a hydrogen atom, a halogen atom, alkyl, alkoxyl, and aryl, and m and n a number, R^1 , and R^2 of 0 thru/or 4, An image formation member of photoconductivity to which it is uniquely chosen out of a group which consists of alkyl, aryl, vinyl, and diaryl amino aryl, and R^3 and R^4 are characterized by a hydrogen atom, alkyl, alkoxy ** aryl or halogen, and p being the numbers of 1 thru/or 3.

[Formula 1]

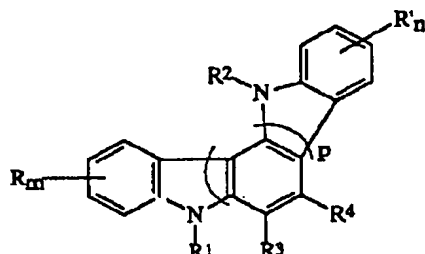


(Ia)

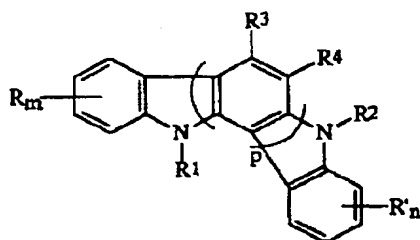
(IIa)



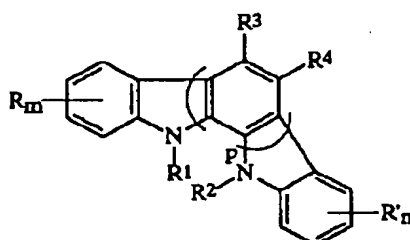
(IIIa)



(IVa)



(Va)



(VIa)

[Claim 2] In the member according to claim 1, said indolo carbazole, 5,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-bis(3,4-dimethylphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-di-1-naphthyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-bis(3-methoxyphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, Or an image formation member being 5,11-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention generally relates to an indolo carbazole compound, the photoconductivity image formation member which used it, and the organic electron hole transportation molecule which was suitable for the lamination electroluminescent (EL) device in the embodiment concerning organic charge transport, especially electron hole transportation. This invention relates to the organic electron hole transportation molecule which enables a design and manufacture of a stable electron hole transportation ingredient thermally and morphologically. Operation stability of the concerned electron hole transportation ingredient improves, therefore it is long-life. In detail, although this invention relates to an indolo carbazole electron hole transportation compound and its manufacturing method, the indolo carbazole compound concerned is applicable to preparation of the object for photoconductivity image formation members, and a thermal and morphologically stable thin film electron hole transporting bed. A photoconductivity image formation member contains an indolo carbazole compound as a charge transport ingredient. Supporting boards, such as detailed metalization polymer [like metal or aluminum-ized MYLAR (trade name)] whose image formation member concerned is, For example, photoelectron generating layers, such as hydroxygallium phthalocyanine, titanylphthalocyanine, perylene especially BZP, chloroindium phthalocyanine, selenium, especially trigonal system selenium, are included. The supporting board of an image formation member, a photoelectron generating ingredient, and other ingredients are shown in some United States patents, such as U.S. Pat. No. 4,265,990 and No. 5,645,965.

[0002]The image formation member of this invention is excellent in repetitive stability and original layer discharge, and performance does not change substantially for a long period of time. The image formation member of the above-mentioned photoreaction nature or photoconductivity will be charged in negative, if a photoelectron generating layer is arranged between an electron hole transporting bed and a substrate. The electro photography type image formation and printing containing an image formation process,

especially a digital system are also contained in the range of this invention.

[0003]In detail a lamination photoconductivity image formation member, It can be used for some publicly known printing processes, for example, an electro photography type image formation process, the electro photography type image formation which visualizes negative or the just electrified picture especially using the toner composition which has suitable electric charge polarity, and a printing process. Especially in an embodiment, since an image formation member given in this application has about 900 nanometers of susceptibility in the wavelength of the range of about 700 to about 850 nanometers, for example from about 550, a semiconductor laser can be used for it as a light source. The image formation member of this invention is useful preferably to the color electro photography which can do color printing of several colors by a single pass method.

[0004]

[Description of the Prior Art]About a lamination photoactive image formation member, U.S. Pat. No. 4,265,990 etc. have a statement in some United States patents. The image formation member containing a photoelectron generating layer and the electron hole transporting bed of arylamine is shown in said United States patent.

All the disclosure is quoted and used for this application.

The examples of a photoelectron generating layer ingredient are trigonal system selenium, metal phthalocyanines, vanadyl phthalocyanines, and metal-free phthalocyanines. To U.S. Pat. No. 3,121,006, the compound light conductivity member for electro photography which made the organic resin binder of electric insulation distribute the particles of the inorganic compound of photoconductivity is indicated. The binder material currently indicated by said patent includes the material which cannot convey at all the injected-charges career by which it was generated by photoconductivity particles.

[0005]The lamination image formation member which has a photoelectron generating layer of chloroindium phthalocyanine is shown in U.S. Pat. No. 4,555,463.

All the disclosure concerned is quoted and used for this application.

The lamination image formation member which has paints photoelectron generating ingredients, such as BZP perylene, for example is shown in U.S. Pat. No. 4,587,189.

All the disclosure concerned is quoted and used for this application.

Each above-mentioned patent is indicating the arylamine ingredient as an electron hole transporting bed.

[0006]In U.S. Pat. No. 5,493,016, a supporting board and the photoelectron generating layer of hydroxygallium phthalocyanine, They are a charge transport layer and a photoelectron generating layer of BZP perylene, Preferably Screw benzimidazo. (2, 1-a-1', 2' - b) Anthra. (2,1,9-def:.) The 6,5,10-d'e'f' JIISO quinolin- 6, The photoelectron generating layer of the BZP perylene which is a mixture of 11-dione and screw benzimidazo (2,1-a:2',1'-a) anthra (2,1,9-def:6,5,10-d'e'f') JIISO quinolin-10,21-dione, The image formation member which contains the second charge transport layer as the top layer is shown.

All the disclosure concerned is quoted and used for this application.

About said BZP perylene photoelectron generating layer, it is referring to U.S. Pat. No. 4,587,189. All the disclosure is quoted and used for this application. The photoconductivity image formation member which has a certain kind of perylenes is shown in U.S. Pat. No. 4,587,189. The photoconductivity image formation member which has type V hydroxygallium phthalocyanine is shown in U.S. Pat. No. 5,482,811. All the disclosure concerned is quoted and used for this application.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, at the above-mentioned lamination photoactive image formation member, susceptibility was one step now in visible light.

[0008]

[Means for Solving the Problem]The feature of this invention is providing an improved lamination photoactive image formation member which has susceptibility in visible light. As for the member concerned, an electrical property and the coating characteristic are improved, and they are whether a charge transport molecule has diffusion to a photoelectron generating layer, and the minimum.

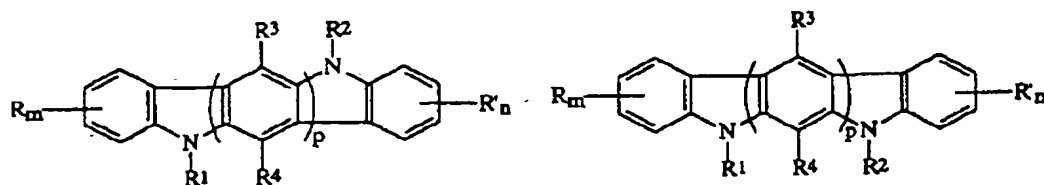
[0009]Another feature of this invention is related with offer of an improved lamination photoactive image formation member which has the photoelectric sensitivity to about 750 to about 950 nanometers near infrared ray, and visible light with a wavelength of about 500 to about 800 nanometers, for example.

[0010]In an embodiment, this invention relates to preparation of an image formation member. The photoconductivity image formation member concerned contains a photoelectron generating layer of refer to U.S. Pat. No. 4,587,189, such as hydroxygallium phthalocyanine and BZP perylene, and a charge transport layer of indolo carbazole with a supporting board in detail if needed, for example.

[0011]In an embodiment, this invention (Ia) of a following formula, (IIa), (IIIa), Indolo carbazole expressed with (IVa), (Va), or (VIa), Or are a charge transport layer which contains those mixtures if needed an included photoconductivity image formation member, and R and R' in a following formula of said indolo carbazole, It is uniquely chosen out of a group which consists of a hydrogen atom, a halogen atom, alkyl, alkoxy, and aryl, and; m and n number; R^1 and R^2 of 0 thru/or 4, It is uniquely chosen out of a group which consists of alkyl, aryl, vinyl, and diaryl amino aryl, and; R^3 and R^4 are uniquely chosen from a group which consists of a hydrogen atom, alkyl, alkoxy ** aryl, or halogen, and; p is a number of 1 thru/or 3.

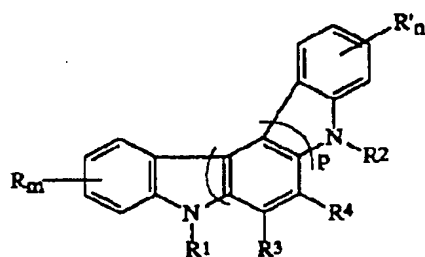
[0012]

[Formula 2]

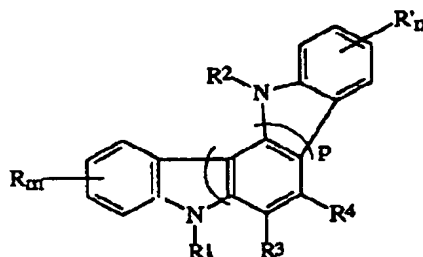


(Ia)

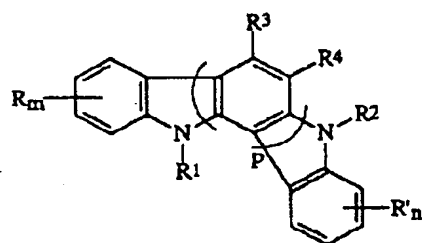
(IIa)



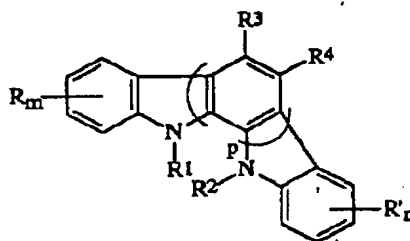
(IIIa)



(IVa)



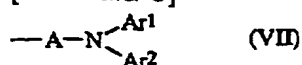
(Va)



(VIa)

The member in which the inside of a formula and said aryl are fused aromatic rings; Said condensed ring benzo ***** member; alkyl From the carbon atom 1 to about 25 pieces. The member in which about 25 pieces and aryl contain the carbon atom 6 to about 30 pieces from alkoxy ***** 1; Alkyl From the carbon atom 1 to about ten pieces. The member in which about 12 pieces and aryl contain the carbon atom 6 to about 18 pieces from alkoxy ***** 2; Alkyl From the carbon atom 1 to about six pieces. The member which contains about six pieces from alkoxy ***** 1; alkyl, Are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, heptyl, or hexyl, and Alkoxy **, The member which is methoxy and ethoxy ** propoxy, butoxy, pentoxy, or heptoxy; halogen, The member which is chlorine, bromine, fluoride, or iodine atoms; member; m and n whose aryl is phenyl, Member; R and R' which is 1, 2, 3, or 4 of a number A hydrogen atom or alkyl, The member whose member; R^3 and R^4 R^1 and whose R^2 are aryls are a hydrogen atom; member; R^1 or R^2 which consists of phenyl, naphthyl, and biphenyl and which is uniquely chosen from a group R^1 and R^2 , Member arylene, Ar^1 , and whose Ar^2 of the inside A of a formula it is the diaryl amino aryl expressed with following formula (VII), and are aryls;

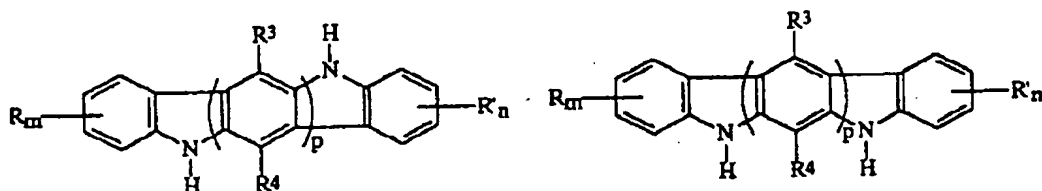
[Formula 3]



(VII)

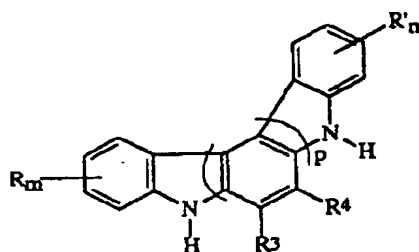
A is chosen from the group which consists of phenylene and biphenylene among the above-mentioned formula, and Ar^1 and Ar^2 , Phenyl, tolyl, xylyl, chlorophenyl, alkoxyphenyl, And the member as which member; indolo carbazole (Ia) or (IIa) which is an aryl group uniquely chosen from the group which consists of naphthyls is chosen; said indolo carbazole, 5,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-bis(3,4-dimethylphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-di-1-naphthyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, 5,11-bis(3-methoxyphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, Or the member which is 5,11-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole; A supporting board, The member in which a photoelectron generating layer and a charge transport layer are included, and said charge transport layer contains said indolo carbazole; Phthalocyanines without [said photoelectron generating layer] selenium and metal. The member containing the photoelectron generating ingredient of metal phthalocyanines, hydroxygallium phthalocyanines, perylenes, or titanylphthalocyanine; said photoelectron generating layer, The member by which it is arranged between a substrate and a charge transport layer, and the ingredient of said charge transport layer is distributed by the resin binder; From a formula (Ia), are the method of preparation of indolo carbazole expressed with (VIa), and under existence of a copper catalyst, In the method of preparation of indolo carbazole including condensation with dihydroindolo carbazole (Ib), (IIb), (IIIb), (IVb), (Vb) or (VIb), and aryl halide, R and R' among the following formula of said dihydroindolo carbazole, Hydrogen, halogen, alkyl, alkoxyl, diaryl amino aryl, And the method of preparation of the indolo carbazole it is uniquely chosen out of the group which consists of aryls, and, as for; m and whose n, hydrogen, alkyl, alkoxy ** aryl, or halogen; p is the numbers of 1 thru/or 3 as for number; R^3 and R^4 of 0 thru/or 4;

[Formula 4]

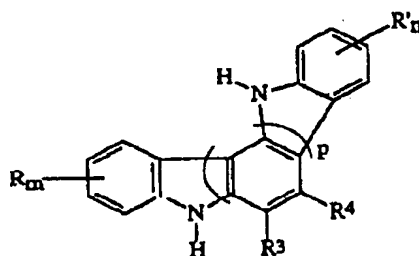


(Ib)

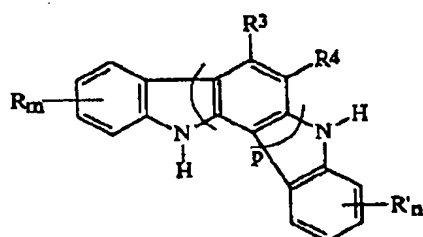
(IIb)



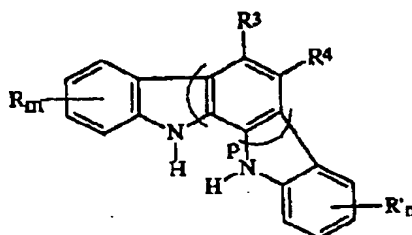
(IIIb)



(IVb)



(Vb)

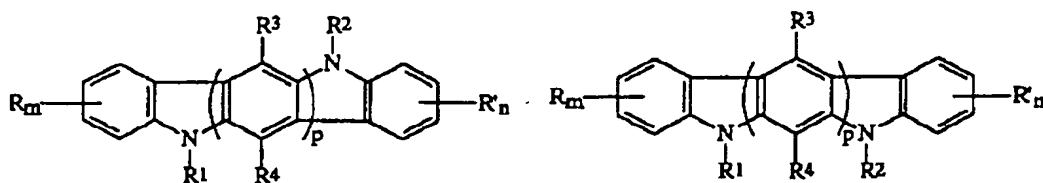


(VIb)

The method of preparation enforced when said condensation heats in reaction temperature of about 120 to about 250 **; A supporting board contains a conductive substrate or polymer, A photoelectron generating layer has a thickness of about 0.05 to about 10 micrometers, and the transporting bed of indolo carbazole has a thickness of about 5 to about 30 micrometers, The image formation member which is distributing the photoelectron generating layer ingredient about 95% of the weight from about 5 in a resin binder if needed; Including a supporting board, a photoelectron generating layer, and a charge transport layer, said charge transport layer, It is related with the photoconductivity image formation member containing the indolo carbazole expressed with a formula (Ia), (IIa), (IIIa), (IVa), (Va), or (VIa). R and R' among the following formula of said indolo carbazole, It is uniquely chosen out of the group which consists of a hydrogen atom, a halogen atom, alkyl, alkoxy, and aryl, and; m and n number; R^1 and R^2 , It is uniquely chosen out of the group which consists of alkyl, aryl, and diaryl amino aryl, and hydrogen atom, alkyl, alkoxy ** aryl, or halogen; p of; R^3 and R^4 is a number.

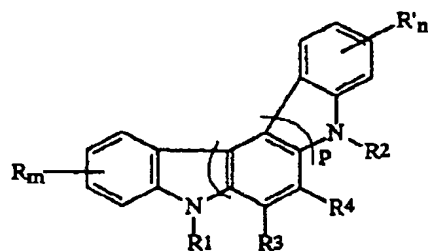
[0013]

[Formula 5]

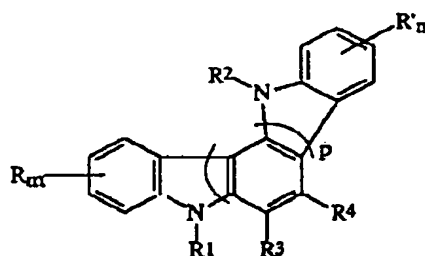


(Ia)

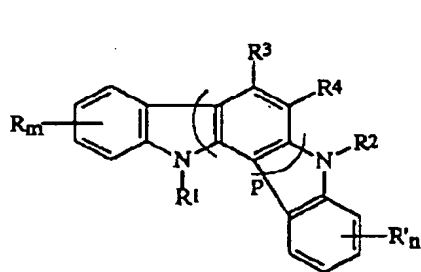
(IIa)



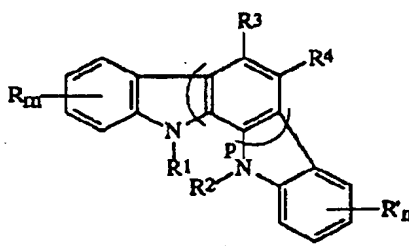
(IIIa)



(IVa)



(Va)



(VIa)

An embodiment of the invention on a supporting board, a photoelectron generating layer, and the image formation member arranged in order of the indolo carbazole of the formula illustrated in this application, In an image formation method including transferring the electrostatic picture which formed the electrostatic latent image and developed; latent image, and of which; development was done to a suitable substrate, an image formation member includes the image formation method exposed by light with a wavelength of about 400 to about 800 nanometers.

[0014]In an embodiment, the image formation member of this invention can be prepared by some publicly known methods. The order of coating of a process parameter or a layer changes with members for which it asks, for example. The photoelectron generating layer and charge transport layer of an image formation member, As a solution or a dispersed matter, a spray coater, an immersion coater, an extrusion coater, It coats on a predetermined substrate using a roller coater, a wire bar coater, a slot coater, a doctor blade coater, a photogravure coater, etc., and dries under settlement or airstream from 10 minutes at;40 to about 200 °C for several hours. After desiccation, coating carries out the last coating of about 0.01 to about 30-micrometer thickness, and is finished. The manufacture conditions of a predetermined photoconductive layer are adjusted so that the last completion member may become the optimal in respect of performance and cost.

[0015]An example of a board layer used for an image formation member of this invention is opaquely or substantially transparent, and is a suitable material which has required mechanical properties. Therefore, a substrate is provided with the following.

An insulation material layer containing inorganic matter, such as MYLAR (trade name) of commercial polymer, and the titanium content MYLAR (trade name), or a charge of an organic high polymer material.

A layer of an electrical conducting material containing a layer which consists of organicity or an inorganic material which has arranged semiconductor surface layers, such as tin-oxide indium or aluminum, on it or aluminum, chromium, nickel, brass, etc.

A substrate is flexibility, seamlessness, or rigidity and shape is various, for example, such as a plate, a cylindrical drum, scrolling, and an endless flexible belt. In 1 embodiment, a substrate is a gestalt of a seamless flexible belt. It is desirable to coat at the rear face of a substrate under a certain situation. It is a curl prevention layer in the case of flexible charges of an organic high polymer material, such as a polycarbonate material in which a substrate is especially marketed, for example as MAKROLON (trade name), etc.

[0016]Although thickness of a board layer is influenced by many factors, such as economical efficiency, substantial thickness of this layer is the minimum thickness which exceeds 3,000 micrometers, for example or does not have an adverse effect on a system. In an embodiment, this layer thickness is about 75 to about 300 micrometers.

[0017]Generally, photoelectron generating layer thickness is influenced by some factors, such as quantity etc. of photoelectron generating material included in other layer thickness and this layer. Therefore, for example from about 0.05, about 15 micrometers of this layer thickness is about 0.25 to about 1 micrometer in more detail, for example, when each photoelectron generating constituent or paints are capacity [about 75] % Included from about 30. Maximum thickness of this layer in an embodiment is mainly decided by factors, such as photoelectric sensitivity, electric nature, and mechanical properties. If needed, in more detail, about 10 % of the weight exists from about 1, and binder resin of a photoelectron generating layer is chosen from suitable various quantity, for example, about 1 to about 20, and some publicly known polymer. For example, poly (vinylbutyral), poly (vinylcarbazole), They are polyester, polycarbonate, poly (VCM/PVC), polyacrylates and methacrylate, the copolymers of VCM/PVC and vinyl acetate, phenoxy resin, polyurethane, poly (vinyl alcohol), polyacrylonitrile, polystyrene, etc. As for a solvent for coating, in an embodiment of the invention, it is desirable to choose what does not block other layers of a device covered previously, or does not have an adverse effect. Examples of a solvent chosen as a coating solvent of a photoelectron generating layer are ketone, alcohols, aromatic hydrocarbon, halogenated aliphatic hydrocarbon, ether, amines, amide, ester species, etc. Specifically Cyclohexanone, acetone, methyl ethyl ketone, methanol, Ethanol, butanol, amyl alcohol, toluene, xylene, They are chlorobenzene, a carbon tetrachloride, chloroform, a methylene chloride, trichloroethylene, a tetrahydrofuran, dioxane, diethylether, dimethylformamide, dimethylacetamide, butyl acetate, ethyl acetate, acetic

acid methoxy ethyl, etc.

[0018]Coating of a photoelectron generating layer in an embodiment of the invention, It shall carry out by a spray, immersion, or the wire bar method, and about 30 micrometers of the last dry thickness of a photoelectron generating layer shall be about 0.1 to about 15 micrometers preferably from about 0.01, for example after about 5 to about 90-minute desiccation at about 40 to about 150 °C.

[0019]Examples of polymer binder material used for photoelectron generating paints are a thing of a statement in this application, and polymer currently indicated by U.S. Pat. No. 3,121,006.

[0020]Usually, as adhesives in contact with a supporting board, various kinds of publicly known substances, such as polyester, polyamide, poly (vinylbutyral), poly (vinyl alcohol), polyurethane, and polyacrylonitrile, can be chosen if needed. This layer thickness is about 0.001 to about 1 micrometer, for example. This layer if needed by including effective optimum dose, for example, about 1 to about 10% of the weight of conductivity, and non-conducting particles, for example, a zinc oxide, a titanium dioxide, silicon nitride, carbon black, etc., For example, in an embodiment of the invention, electric and an optical property [that it is still more desirable] are provided.

[0021]An example of transparent polymer binder material of a high insulation used for a transporting bed is indicated to U.S. Pat. No. 3,121,006. Specifically, they are polycarbonate, acrylate polymer, vinyl polymer, cellulose polymer, polyester, polysiloxanes, polyamide, polyurethane, epoxy and those blocks, randomness, or an alternating copolymer. A desirable binder of inertness electrically has the molecular weight 50,000 [about] to especially about 100,000 especially preferred thing, although a molecular weight contains about 20,000 to about 100,000 polycarbonate resin. Generally, although a transporting bed includes about 10 to about 75% of the weight of a charge transporting material, it is about 35 to about 50 % of the weight preferably.

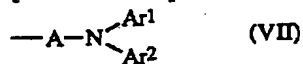
[0022]In detail a photoconductivity image formation member of this invention, From a formula (Ia), it is expressed with either of the (VIa(s)) and R and R' in a formula, It is uniquely chosen out of a group which consists of hydrogen atom, halogen atom, alkyl, and alkoxy ** and aryl, and; m and n number; R¹ and R² of 0 thru/or 4, It is uniquely chosen out of a group which consists of each basis of alkyl, aryl, and diaryl amino aryl, and; R³ and R⁴ contain indolo carbazole whose hydrogen atom, alkyl, alkoxy ** aryl, or halogen atom; p is a number of 1 thru/or 3. An indolo carbazole compound has some advantages as it is shown in this application. For example, outstanding electron hole transport capacity and outstanding thermal stability are demonstrated, and vacuum deposition is possible as an electron hole transportation ingredient of a thin film. If indolo carbazole is used as an electron hole transportation ingredient, performance and a life of an image formation member will be improved substantially.

[0023]An example of an aryl group chosen as R¹ and R² is as having been shown in this

application, and phenyl, biphenyl, naphthyl, thienyls, etc. are those substituted derivatives, for example. Substituents are alkyl, alkoxy ** aryl, a halogen atom, etc. An amino aryl group which is following formula (VII) and is expressed can also be chosen as R^1 and R^2 .

[0024]

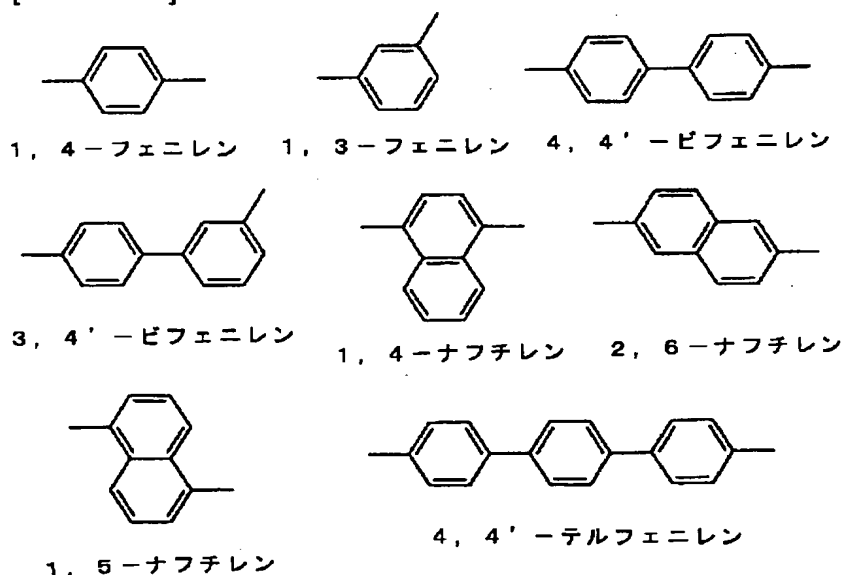
[Formula 6]



Here, A is about 30 aryl group from about six carbon atom as which arylene; Ar^1 and Ar^2 are uniquely chosen from the group which consists of halophenyl, such as phenyl, tolyl, xylyl, and chlorophenyl, alkoxyphenyl, naphthyl, etc., for example. About 25 the example of an allylene group from about seven carbon atom For example, 1,4-phenylene, With 1,3-phenylene, 4, and 4'-biphenylene, 3, - biphenylene, 1, 4-naphthylene, 2,6-naphthylene group, 1, 5-naphthylene, and 4 '4, 4'-TERUFENIREN, and those substituted derivatives. A substituent is the aryl etc. which were replaced by about 12 alkyl and ARUKOKISHI from about 5 the alkyl, phenyl and halogen atom, or one carbon atom from one carbon atom, for example. Arylene is expressed with a following formula.

[0025]

[Formula 7]



R^1 and R^2 (VIa) from an electron hole transportation compound (Ia) of indolo carbazole which is an aryl group, . Were chosen out of dihydroindolo carbazole expressed with (VIb) from a formula (Ib). A corresponding dihydroindolo carbazole catalyst precursor and aryl halide, A copper catalyst especially U.S. Serial Number 791,694 under pendency, No. 791,696, Under existence of No. 790,669 and U.S. Pat. No. 5,538,829, No. 5,648,542, No. 5,654,482, and a ligand copper catalyst of the No. [5,648,539] statement, Ullman (Ullmann) condensation is carried out and it prepares. All disclosure of said patent of each

is quoted and used for this application. An example of the dihydroindolo carbazole easily obtained by a publicly known literature method, For example, 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, They are 5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, 5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, 5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, 11,12-dihydroindolo [2,3-a] carbazole, etc. [0026]An example of aryl halide used for the Ullman condensation, An iodobenzene, 3-iodotoluene, 4-iodotoluene, 4-iodo-1,2-xylene, 1-iodonaphthalene, 2-iodonaphthalene, 4-iodobiphenyl, They are 4-iodo-4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl, 4-iodo-4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl, N,N-diphenyl-4-iodoaniline, N-phenyl-N-3-tolyl 4-iodoaniline, etc. About 300 ** of Ullman condensation is generally preferably performed with reaction temperature of about 150 to 250 ** from 90 in inert solvents, such as high boiling point petroleum ether in which a dodecane, a tridecane, xylene, sulfolane, and the boiling point exceed about 150 **, for example. Each suitable copper catalyst for the Ullman condensation can use copper powder, copper(I) oxide, a copper(I) chloride, copper(II) sulfate, copper acetate (II), etc. for a process of this invention. An effective mole ratio of a copper catalyst to a dihydroindolo carbazole compound is about 0.01 to about 0.5. A condensation reaction is dramatically promoted by a base, for example, hydroxide of an alkaline metal, or carbonate, and concrete target by a potassium hydrate, potassium carbonate, sodium hydroxide, etc. A reaction mixture is cooled to near a room temperature after condensation, and output isolates, for example by publicly known separation technology, such as filtration and chromatography. Output is generally checked with publicly known analytical skills, such as IR and NMR.

[0027]An electron hole transportation molecule of indolo carbazole is used with many gestalten according to various examples. for example, doria given in U.S. Pat. No. 4,265,990 in that it is a thin film formed from one or more indolo carbazole compounds **** -- it is used as a thin film formed from a mixture with other publicly known hole transporting materials which used reel amines as a base. A film is formed of much manufacture art, such as vacuum deposition, spin coating, and molecular beam epitaxy method, for example. another example -- an indolo carbazole electron hole transportation compound -- as the activity electron hole transportation ingredient in transportation media -- a polymer matrix or sol -- it is made to distribute in a gel matrix All of conventional polymer, such as polycarbonate, polyester or poly hydrocarbon, and inorganic polymer, are used for a matrix binder used for these examples.

[0028]Although the example of an indolo carbazole compound which is used for a photoconductivity image formation member of this invention and which is expressed with (VIa) from a formula (Ia) is as follows, (1), (2), (3), (4), (7), (8), (11), (13), (19), (24), (25), (30), (36), (41), (43), (46), (48), (49), and (51) are especially preferred.

[0029](1) 5,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (2) 5,11-bis(3,4-dimethylphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (3) 5,11-di-1-naphthyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (4) 5,11-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (5) 5,11-diphenyl-5,11-dihydroindolo [3,2-b]

carbazole, (6) 5,11-bis(1,1'-biphenyl 4-yl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (7) 5,11-bis(3-methoxyphenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (8) 5,11-bis(4-chlorophenyl)-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (9) 5,11-screw [4'-(4-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (10) 5,11-screw [4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (11) 5,11-screw [4'-(di-p-tolylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (12) 5,11-screw [4'-(3,4-dimethyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (13) 5,11-screw [4'-(3-methoxy diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (14) 5,11-screw [4'-(3-chloro diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (15) 5,11-screw [4'-(4-chloro diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (16) 5,11-screw [4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-2,8-dimethyl- 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (17) 5,11-screw [4'-(4-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-2,8-dimethyl- 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (18) 5,11-screw [4-(diphenylamino) phenyl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (19) 5,11-screw [4-(3-methyl diphenylamino) phenyl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (20) 5,11-screw [4-(4-methyl diphenylamino) phenyl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (21) 5,11-screw [4-(diphenylamino) phenyl]-2,8-dimethyl- 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (22) 5,11-screw [4-(4-methyl diphenylamino) phenyl]-2,8-dimethyl- 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (23) 5,11-screw [4-(1-naphthyl phenylamino) phenyl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole, (24) 5,7-di-m-tolyl 5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (25) 5,7-bis(3,4-dimethylphenyl)-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (26) 5,7-di-1-naphthyl 5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (27) 5,7-diphenyl-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (28) 5,7-bis-(1,1-biphenyl 4-yl)-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (29) 5,7-bis(3-methoxyphenyl)-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (30) 5,7-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (31) 5,7-screw [4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (32) 5,7-screw [4'-(di-p-tolylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (33) 5,7-screw [4'-(diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-2,10-dimethyl- 5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (34) 5,7-screw [4-(diphenylamino) phenyl]-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (35) 5,7-screw [4-(3-methyl diphenylamino) phenyl]-5,7-dihydroindolo [2,3-b] carbazole, (36) 5,8-diphenyl-5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (37) 5,8-di-m-tolyl 5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (38) 5,8-bis-(1,1-biphenyl 4-yl)-5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (39) 5,8-di-1-naphthyl 5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (40) 5,8-bis-[4-(3-methyl diphenylamino) phenyl]-5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (41) 5,8-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,8-dihydroindolo [2,3-c] carbazole, (42) 5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, (43) 5,10-di-m-tolyl 5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, (44) 5,10-bis-(1,1-biphenyl 4-yl)-5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, (45) 5,10-di-1-naphthyl 5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, (46) 5,10-bis-[4-(3-methyl diphenylamino) phenyl]-5,10-dihydroindolo [3,2-a] carbazole, (47) 5,12-diphenyl-5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (48) 5,12-di-m-tolyl 5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (49) 5,12-bis-(1,1-biphenyl 4-yl)-5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (50) 5,12-di-1-

naphthyl 5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (51) 5,12-bis-[4-(3-methyl diphenylamino) phenyl]-5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (52) 5,12-bis-[4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,12-dihydroindolo [3,2-c] carbazole, (53) 11,12-diphenyl-11,12-dihydroindolo [2,3-a] carbazole, (54) 11,12-di-m-tolyl 11,12-dihydroindolo [2,3-a] carbazole, (55) 11,12-di-p-tolyl 11,12-dihydroindolo [2,3-a] carbazole, etc.

[0030]For example, substituents, such as R and R', can go into various positions with suitable aromatic components, such as the benzene ring.

[0031]

[Example]composition [of example 15,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (1)]: -- preparation [of 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole]: -- in the 1.5-l. flask provided with mechanical SURARA and a condenser. Glacial acetic acid (100 ml) and concentrated sulfuric acid (20 ml) were added. Heat insulation of this mixture was carried out to 10 ** by the ice bath, and it added little by little, stirring a powdered cyclohexane-1,4-dione screw phenylhydrazone (22.0g) to this. After the above-mentioned addition was completed, the ice bath was removed, and the mixture was warmed at 23 **, and also it stirred for 10 minutes. Next, it heated at about 65 ** until the exoergic reaction produced this mixture. When the reaction mixture was cooled by the ice bath, the light brown solid generated within 5 minutes. The reaction mixture was filtered after allowing to stand at the room temperature of about 25 ** for about 18 hours. Next, acetic acid and water washed the filter cake and it stirred for 30 minutes in boil methanol. Subsequently, it filtered, and dried from about 2 in the vacuum for 5 hours, and 7.2 g of pure 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole was obtained as a light yellow crystal.

[0032]Preparation of 5,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole : Mechanical SURARA, After carrying out the 200-ml 3 mouth round bottom flask provided with the reflux condenser and the argon mouth under argon atmosphere, 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (5.1 g) 0.02 mol, 3-iodotoluene (8.69 g, 0.04 mol), copper sulfate 5 monohydrate (0.25 g, 1.0mmol), potassium carbonate (5.52 g, 0.04 mol), and n-tridecane (5.0 ml) were put in. Under argon atmosphere, the reaction mixture was heated at about 250 ** by the heating mantle, the reaction was advanced at this temperature, and the reaction was completed in about 6 hours. The mixture was cooled at about 100 **, and it added, stirring violently 100 ml of toluene, and 15 ml of water. The obtained two-phase mixture was moved to the separating funnel, and the layer was separated. The organic phase including a desired output was rinsed, and it processed and filtered with 25 g of alumina under argon atmosphere. Next, evaporated the filtrate, the residue was made to ***** from cyclohexane, and 6.8 g of 5,11-di-m-tolyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (1) of about 99.9% of purity was obtained.

[0033]IR(KBr): 1,604, 1,588, 1,490, 1,475, 1,450, 1,321, 1,201, 1,153 and 760, 745 or 701-cm⁻¹.

[0034]¹H-NMR(CDCl₃):delta2.51 (s), 7.18-7.59 (m), 8.05 (s), 8.12 (d, J= 8.5 Hz).

[0035]Composition of example II5,11-di-bis(3,4-dimethylphenyl)-m-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (2) : Mechanical SURARA, After carrying out the 200-ml 3 mouth round bottom flask provided with the reflux condenser and the argon mouth under argon atmosphere, 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (5.1 g) 0.02 mol, 3-iodotoluene (9.28 g, 0.04 mol), copper sulfate 5 monohydrate (0.25 g, 1.0mmol), potassium carbonate (5.52 g, 0.04 mol), and n-tridecane (5.0 ml) were put in. Under argon atmosphere, the reaction mixture was heated at about 250 ** by the heating mantle, the reaction was advanced at this temperature, and the reaction was completed in about 6 hours. The reaction mixture was cooled at about 100 **, and it added, stirring violently 100 ml of toluene, and 15 ml of water. The obtained two-phase mixture was moved to the separating funnel, and the layer was separated. The organic phase was rinsed, and it processed and filtered with 25 g of alumina under argon atmosphere. Evaporated the filtrate, the residue was made to ***** from cyclohexane, and 7.5 g of 5,11-di-bis(3,4-dimethylphenyl)-m-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (2) of about 99.8% of purity was obtained.

[0036]IR(KBr): 1,614, 1,605, 1,511, 1,458, 1,445, 1,324, 1,241, 1,183 and 851, 747 or 743- cm^{-1} .

[0037] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$:delta2.42 (s), 2.44 (s), 7.14-7.47 (m), 8.03 (s), 8.12 (d, J= 8.5 Hz).

[0038]Composition of example III5,11-di-1-naphthyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (3) : Mechanical SURARA, After carrying out the 200-ml 3 mouth round bottom flask provided with the reflux condenser and the argon mouth under argon atmosphere, 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (5.1 g) 0.02 mol, 1-iodonaphthalene (10.16 g, 0.04 mol), copper sulfate 5 monohydrate (0.25 g, 1.0mmol), potassium carbonate (5.52 g, 0.04 mol), and n-tridecane (5.0 ml) were put in. Under argon atmosphere, the reaction mixture was heated at about 250 ** by the heating mantle, the reaction was advanced at this temperature, and the reaction was completed in about 6 hours. The reaction mixture was cooled at about 100 **, 100 ml of toluene and 15 ml of water were added, and it stirred violently for 30 minutes. The obtained two-phase mixture was moved to the separating funnel, and the layer was separated. The organic phase including a desired output was rinsed, and it processed and filtered with 25 g of alumina under argon atmosphere. The filtrate was evaporated, the residue was *****ed from toluene and 2.5 g of 5,11-di-1-naphthyl 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (3) of about 99.9% of purity was obtained.

[0039]IR(KBr): 1,612, 1,595, 1,576, 1,506, 1,476, 1,468, 1,450, 1,320, 1,293, 1,235, 1,189, 1,147 and 803, 775 or 746- cm^{-1} .

[0040] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$:delta6.98 (d, J= 8.5 Hz), 7.13-7.48 (m), 7.54-7.62 (m), 7.71-7.80 (m), 8.0-8.15 (m).

[0041]Composition of example IV5,11-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (4) : Mechanical SURARA, After carrying out the 100-ml 3 mouth round bottom flask provided with the reflux condenser and the argon mouth

under argon atmosphere, 5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (1.65 g) 6.45mmol, 4-iodo-4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl (7.1 g, 15.5mmol), copper sulfate 5 monohydrate (0.12 g, 0.5mmol), potassium carbonate (2.1 g, 15.2mmol), and n-tridecane (5.0 ml) were put in. Next, the reaction mixture was heated at about 250 °C by the heating mantle under argon atmosphere, the reaction was advanced at this temperature, and the reaction was completed in about 6 hours. The reaction mixture was cooled at 25 °C and the resultant was deposited. Solid output was filtered, rinsed and filtered. Column chromatography refined the rough product on alumina using the toluene warmed to the eluate. 3.45 g of 5,11-screw [4'-(3-methyl diphenylamino)-1,1'-biphenyl 4-yl]-5,11-dihydroindolo [3,2-b] carbazole (4) of about 99.9% of purity was obtained.

[0042]IR(KBr): 1,598, 1,495, 1,450, 1,320, 1,291, 1,277 and 1,232, 742 or 695-cm⁻¹.

[0043]¹H-NMR(DMSO-d⁶-CDCl₃): δ 2.30 (s), 6.88-7.51 (m), 7.66 (d, J= 8.6 Hz), 7.76 (d, J= 8.6 Hz), 7.93 (d, J= 8.6 Hz) and 7.99 (s), 8.17 (s), 8.19 (d, J= 8.6 Hz).

[0044]On the supporting board of titanium-ized MYLAR (trade name), an example V photoconductivity image formation member coats a photoelectron generating layer and an electron hole transporting bed one by one, and prepares them. A supporting board can be beforehand covered with the 0.025 micrometer thin Silang blocking layer and a 0.1-micrometer thin polyester glue line. A photoelectron generating layer includes some photoelectron generating paints, such as the hydroxygallium phthalocyanine type V. The dispersed matter of the hydroxygallium phthalocyanine (HOGaPC) of Type V, 9.0 g of chlorobenzene is put into the 30-ml glass bottle of entering [1/8 inch (0.3175 cm)] stainless steel steel ball 70g, and the 0.125-g type V and 0.125 g of polystyrene b-polyvinyl pyridine are ground and prepared in it. A glass bottle is put on a Norton roller mill, and is operated at 300 rpm for 20 hours. Next, using a 1-mil film applicator, a titanium-ized MYLAR (trade name) board is coated with a dispersed matter, and a photoelectron generating layer is formed. The formed photoelectron generating layer HOGaPC will become a thickness of about 0.3 micrometer eventually, if it dries at 135 °C for 20 minutes.

[0045]An electron hole transporting bed solution dissolves indolo carbazole [like the above-mentioned example / 3g and 3.5g] polycarbonate in 40 g of dichloromethane, and is prepared. A solution is coated on a HOGaPC generating layer using a 6-mil film applicator. In this way, the obtained charge transport layer was dried at 100 to 135 °C.

[0046]The electric nature related to the electro photography of an image formation member can be measured by a publicly known means. For example, the surface of an image formation member is electrostatically electrified using the source of corona discharge, and it is made for initial value V_0 of surface potential to be abbreviation-800 volt by measurement by the capacitive coupling probe attached to the electrometer. After putting on darkness for 0.5 second, the surface potential of the electrified member becomes dark developing potential V_{dp} . If it exposes from the xenon lamp with a filter provided with the electric bulb

of 150 W of XBO(s) to light, a member will induce optical discharge and, as a result, surface potential will fall to background potential V_{bg} . The rate of optical discharge is computed by $100 \times (V_{ddp} - V_{bg}) / V_{ddp}$. The wavelength and energy of desired exposure can be decided by the kind of filter placed in front of a lamp. The photoelectric sensitivity of monochromatic light was measured using the narrow band filter.

[0047] When the electrification image formation member which has a charge transport layer of hydroxygallium phthalocyanine and Example I was exposed in 830-nanometer light by luminous-intensity 10 ergs/cm^2 , 75% of optical discharge was observed. When the image formation member was exposed in the light of 680 and 830-nanometer both, it discharged thoroughly.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-167215

(43)公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 5/06
C 0 9 B 57/00
H 0 5 B 33/14
33/22

識別記号
3 1 5

F I
G 0 3 G 5/06
C 0 9 B 57/00
H 0 5 B 33/14
33/22
3 1 5
Z
A
D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-267540

(22)出願日 平成10年(1998) 9月22日

(31)優先権主張番号 08/942, 752

(32)優先日 1997年10月2日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 06904-1600 コネティ

カット州・スタンフォード・ロング リッ

チ ロード・800

(72)発明者 ナン・シング ヒュー

カナダ オンタリオ州 オークビル ファ

ーンリー クレセント 159

(72)発明者 ベング エス オング

カナダ オンタリオ州 ミシソーガ ハー

ビー クレセント 2947

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

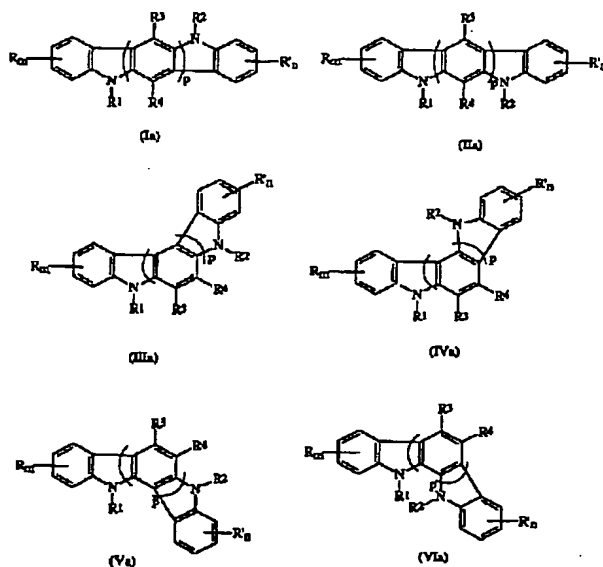
(54)【発明の名称】 インドロカルバゾールを含む光伝導性の画像形成部材

(57)【要約】

【課題】 可視光線で感受性を有する改良されたインドロカルバゾールを含む光伝導性画像形成部材を提供する。

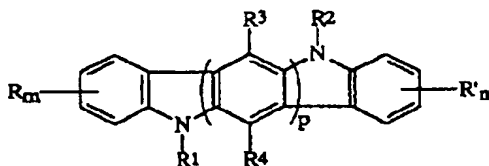
【解決手段】 次式の (I a)、(II a)、(III a)、(IV a)、(V a)、または (VI a) で表されるインドロカルバゾール、または必要に応じてそれらの混合物を含む電荷輸送層を含む光伝導性の画像形成部材であって、前記インドロカルバゾールの下記式中の R 及び R' は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、及びアリールからなる群から独自に選ばれ、m 及び n は 0 ないし 4 の数字、R¹ 及び R² は、アルキル、アリール、ビニル、及びジアリールアミノアリールからなる群から独自に選ばれ、R³ 及び R⁴ は、水素原子、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲン、及び p は 1 ないし 3 の数字であることを特徴とする光伝導性の画像形成部材である。

【化1】

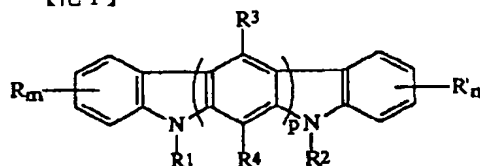


【特許請求の範囲】

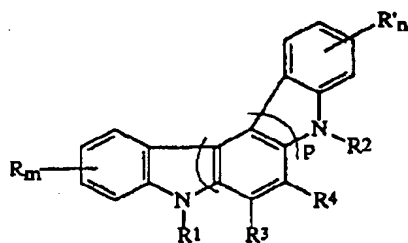
【請求項 1】 次式の (I a)、(IIa)、(III a)、(IVa)、(Va)、または (VIa) で表されるインドロカルバゾール、または必要に応じてそれらの混合物を含む電荷輸送層を含む光伝導性の画像形成部材であって、前記インドロカルバゾールの下記式中の R 及び R' は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、及



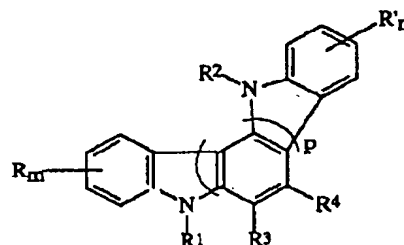
(Ia)



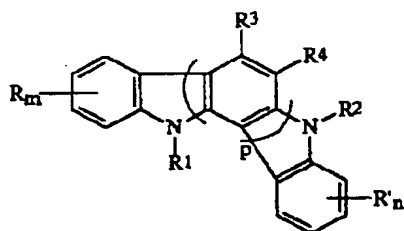
(IIa)



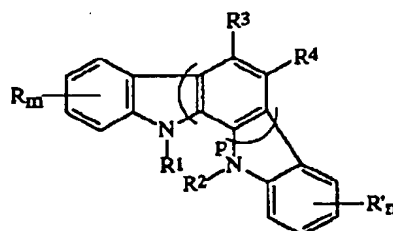
(IIIa)



(IVa)



(Va)



(VIa)

【請求項 2】 請求項 1 に記載の部材において、前記インドロカルバゾールは、5, 11-ジ-*m*-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-*b*] カルバゾール、5, 11-ビス (3, 4-ジメチルフェニル)-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-*b*] カルバゾール、5, 11-ジ-1-ナフチル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-*b*] カルバゾール、5, 11-ビス (3-メトキシフェニル)-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-*b*] カルバゾール、または 5, 11-ビス [4'-(3-メチルジフェニルアミノ)-1, 1'-ビフェニル-4-イル]-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-*b*] カルバゾールであることを特徴とする画像形成部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般的にインドロ

びアリールからなる群から独自に選ばれ、*m* 及び *n* は 0 ないし 4 の数字、R¹ 及び R² は、アルキル、アリール、ビニル、及びジアリールアミノアリールからなる群から独自に選ばれ、R³ 及び R⁴ は、水素原子、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲン、及び *p* は 1 ないし 3 の数字であることを特徴とする光伝導性の画像形成部材。

【化 1】

カルバゾール化合物と、それを用いた光伝導性画像形成部材と、有機電荷輸送、特に正孔輸送に関し、また、実施の形態においては積層エレクトロルミネセント (EL) デバイスに適した有機正孔輸送分子に関する。本発明は、熱的及び形態的に安定な正孔輸送成分の設計と製作を可能とする有機正孔輸送分子に関する。また、当該正孔輸送成分は、運転安定性が向上し、したがって寿命も長い。更に詳しくは、本発明は、インドロカルバゾール正孔輸送化合物、及びその製造法に関するが、当該インドロカルバゾール化合物は、光伝導性画像形成部材用、熱的及び形態的に安定な薄膜正孔輸送層の調製に使用できる。光伝導性画像形成部材は、電荷輸送成分としてインドロカルバゾール化合物を含む。更に詳しくは、当該画像形成部材は、金属、またはアルミ化 MYLAR (商品名) のような金属化ポリマーなどの支持基板と、例えばヒドロキシガリウムフタロシアニン、チタニルフ

タロシアン、ペリレン、特にBZP、クロロインジウムフタロシアン、セレン、特に三方晶系セレンなどの光電子発生層を含む。画像形成部材の支持基板、光電子発生成分、及びその他の成分は、米国特許第4,265,990号、5,645,965号などいくつかの米国特許に示されている。

【0002】本発明の画像形成部材は、反復安定性と独自の層放電に優れ、性能が長期間実質的に変化しない。前述の光反応性、または光伝導性の画像形成部材は、光電子発生層を正孔輸送層と基板との間に配置すると負に帯電する。画像形成プロセス、特にデジタル方式を含む電子写真式画像形成及びプリンティングも、本発明の範囲に含まれる。

【0003】更に詳しくは、積層光伝導性画像形成部材は、いくつかの公知のプリンティングプロセス、例えば電子写真式画像形成プロセス、特に、負または正に帯電した画像を適切な電荷極性を有するトナー組成物を用いて可視化する電子写真式画像形成及びプリンティングプロセスに使用できる。本願に記載の画像形成部材は、実施の形態においては、例えば約550から約900ナノメートル、特に約700から約850ナノメートルの範囲の波長に感受性があるので、半導体レーザを光源として使用できる。更に、本発明の画像形成部材は、好ましくは、シングルパス方式で数色のカラープリンティングができるカラー電子写真に有用である。

【0004】

【従来の技術】積層光反応性画像形成部材に関しては、米国特許第4,265,990号など、いくつかの米国特許に記載がある。前記米国特許には、光電子発生層とアリアルアミンの正孔輸送層とを含む画像形成部材が示されており、その開示内容はすべて本願に引用して援用する。光電子発生層成分の例は三方晶系セレン、金属フタロシアン類、バナジルフタロシアン類、及び金属フリーのフタロシアン類などである。また、米国特許第3,121,006号には、光伝導性の無機化合物の微粒子を電気絶縁性の有機樹脂バインダに分散させた電子写真用複合光伝導性部材が記載されている。前記特許に開示されているバインダ材料は、光伝導性粒子によって発生した注入電荷キャリアを全く輸送できない材料を含む。

【0005】また、米国特許第4,555,463号には、クロロインジウムフタロシアンの光電子発生層を有する積層画像形成部材が示されており、当該開示内容はすべて本願に引用して援用する。米国特許第4,587,189号には、例えばBZPペリレンなどの顔料光電子発生成分を有する積層画像形成部材が示されており、当該開示内容はすべて本願に引用して援用する。上記特許はいずれも、正孔輸送層としてアリアルアミン成分を開示している。

【0006】米国特許第5,493,016号には、支

持基板と、ヒドロキシガリウムフタロシアンの光電子発生層と、電荷輸送層と、BZPペリレンの光電子発生層と、好ましくはビスベンズイミダゾ(2,1-a-1',2'-b)アントラ(2,1,9-def:6,5,10-d'e'f')ジイソキノリン-6,11-ジオンとビスベンズイミダゾ(2,1-a:2',1'-a)アントラ(2,1,9-def:6,5,10-d'e'f')ジイソキノリン-10,21-ジオンとの混合物であるBZPペリレンの光電子発生層と、最上層として第二の電荷輸送層とを含む画像形成部材が示されており、当該開示内容はすべて本願に引用して援用する。尚、前記BZPペリレン光電子発生層については米国特許第4,587,189号参照。また、その開示内容はすべて本願に引用して援用する。米国特許第4,587,189号には、ある種のペリレン類を有する光伝導性画像形成部材が示されている。また、米国特許第5,482,811号には、タイプVヒドロキシガリウムフタロシアンを有する光伝導性画像形成部材が示されており、当該開示内容はすべて本願に引用して援用する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記積層光反応性画像形成部材では、可視光線で感受性がいま一歩であった。

【0008】

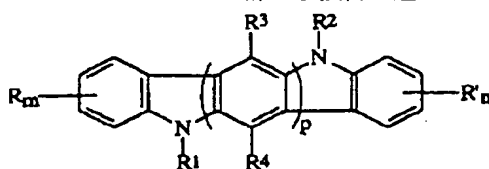
【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、可視光線に感受性を有する改良された積層光反応性画像形成部材を提供することである。また、当該部材は電気的特性及びコーティング特性が改善されており、電荷輸送分子は光電子発生層への拡散がないか、または最小限である。

【0009】また、本発明の別の特徴は、例えば約750から約950ナノメートルの近赤外線、及び約500から約800ナノメートルの波長の可視光線に対する光電感度を有する改良された積層光反応性画像形成部材の提供に関する。

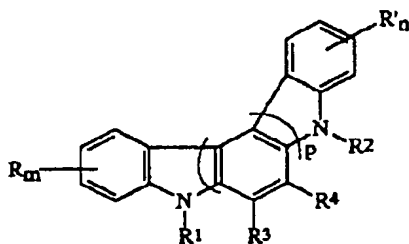
【0010】実施の形態において、本発明は画像形成部材の調製に関する。更に詳しくは、当該光伝導性画像形成部材は、必要に応じて支持基板と、例えばヒドロキシガリウムフタロシアン、BZPペリレンなど米国特許第4,587,189号参照の光電子発生層と、インドロカルバゾールの電荷輸送層とを含む。

【0011】実施の形態において、本発明は、次式の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(IVa)、(Va)、または(VIa)で表されるインドロカルバゾール、または必要に応じてそれらの混合物を含む電荷輸送層を含む光伝導性画像形成部材であって、前記インドロカルバゾールの下記式中のR及びR'は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、及びアリアルからなる群から独自に選ばれ；m及びnは0ないし4の数

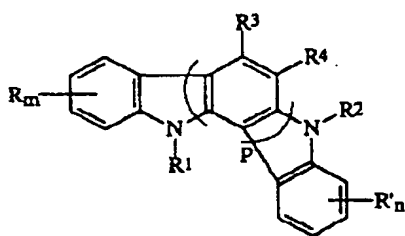
字； R^1 及び R^2 は、アルキル、アリール、ビニル、及びジアリールアミノアリールからなる群から独自に選ばれ； R^3 及び R^4 は、水素原子、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲンからなる群から独自に選ば



(Ia)



(IIIa)



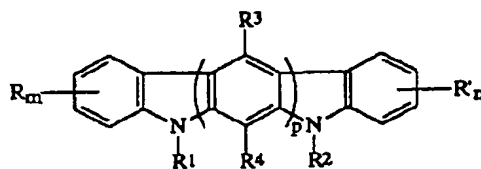
(Va)

式中、前記アリールは縮合芳香環である部材；前記縮合環はベンゾである部材；アルキルは炭素原子1から約25個、アルコキシは炭素原子1から約25個、アリールは炭素原子6から約30個を含む部材；アルキルは炭素原子1から約10個、アルコキシは炭素原子2から約12個、アリールは炭素原子6から約18個を含む部材；アルキルは炭素原子1から約6個、アルコキシは炭素原子1から約6個を含む部材；アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、またはヘキシルであり、アルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、またはヘプトキシである部材；ハロゲンは、塩素、臭素、フッ素、またはヨウ素原子である部材；アリールはフェニルである部材； m 及び n は、数字の1、2、3、または4である部材； R 及び R' は水素原子またはアルキル、 R^1 及び R^2 はアリールである部材； R^3 及び R^4 は水素原子である部材； R^1 及び R^2 は、フェニル、ナフチル、及びビフェニルからなる群から独自に選ばれる部材； R^1 または R^2 は、次式(VII)で表されるジアリールアミノアリールであつて、式中Aはアリーレン、 Ar^1 及び Ar^2 はアリールで

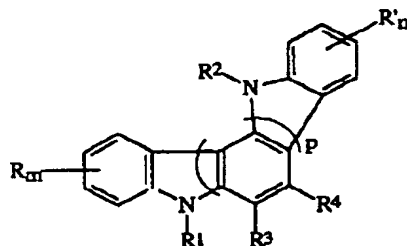
れ； p は1ないし3の数字である。

【0012】

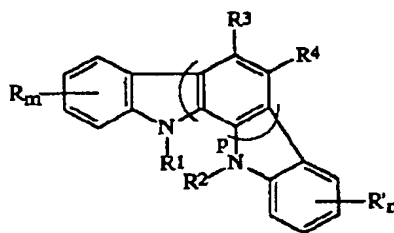
【化2】



(IIa)



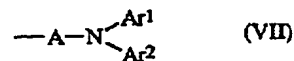
(IVa)



(VIa)

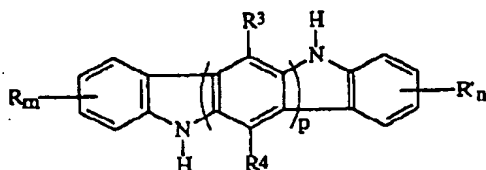
ある部材；

【化3】

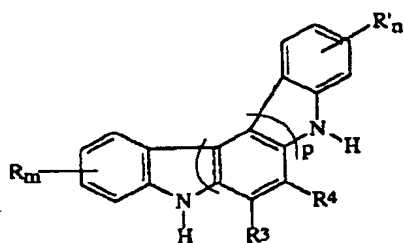


上記式中、Aは、フェニレン及びビフェニレンからなる群から選ばれ、 Ar^1 及び Ar^2 は、フェニル、トリル、キシリル、クロロフェニル、アルコキシフェニル、及びナフチルからなる群から独自に選ばれるアリール基である部材；インドロカルバゾール(Ia)または(IIa)が選ばれる部材；前記インドロカルバゾールは、5, 11-ジ-m-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、5, 11-ビス (3, 4-ジメチルフェニル) -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、5, 11-ジ-1-ナフチル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、5, 11-ビス (3-メトキシフェニル) -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、または5, 11-ビス [4' - (3-メチルジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール

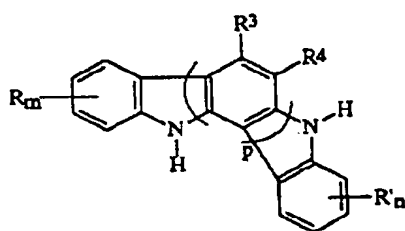
ルである部材；支持基板と、光電子発生層と、電荷輸送層とを含み、前記電荷輸送層は前記インドロカルバゾール類を含む部材；前記光電子発生層は、セレン、金属フリーのフタロシアニン類、金属フタロシアニン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン類、ペリレン類、またはチタニルフタロシアニン類の光電子発生成分を含む部材；前記光電子発生層は、基板と電荷輸送層との間に配置され、前記電荷輸送層の成分は樹脂バインダに分散されている部材；式 (I a) から (VI a) で表されるインドロカルバゾール類の調製法であって、銅触媒の存在下



(Ib)



(IIb)

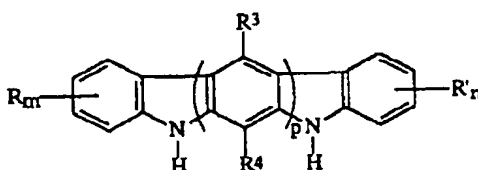


(IIIb)

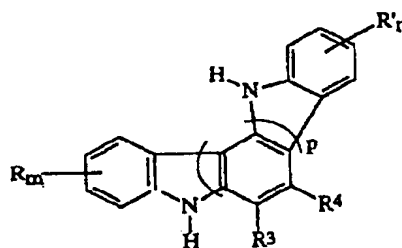
前記縮合が、約 120℃ から約 250℃ の反応温度に加熱することによって実施される調製法；支持基板は導電性基板またはポリマーを含み、光電子発生層は約 0.05 から約 10 μm の厚さを有し、インドロカルバゾールの輸送層は約 5 から約 30 μm の厚さを有し、光電子発生層成分は必要に応じて樹脂バインダ中に約 5 から約 95 重量% 分散している画像形成部材；支持基板と、光電子発生層と、電荷輸送層とを含み、前記電荷輸送層は、式 (I a)、(II a)、(III a)、(IV a)、(V a)、または (VI a) で表されるインドロカルバゾール

b)、(III b)、(IV b)、(V b) または (VI b) とハロゲン化アリールとの縮合を含むインドロカルバゾール類の調製法において、前記ジヒドロインドロカルバゾールの下記式中、R 及び R' は、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシル、ジアリールアミノアリール、及びアリールからなる群から独自に選ばれ；m 及び n は 0 ないし 4 の数字；R³ 及び R⁴ は、水素、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲン；p は 1 ないし 3 の数字であるインドロカルバゾール類の調製法；

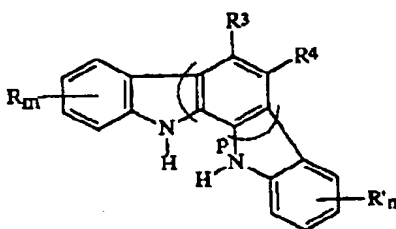
【化 4】



(IIIb)



(IVb)



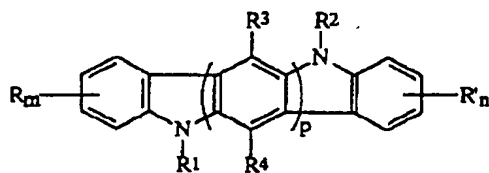
(VIb)

を含む光伝導性画像形成部材に関する。前記インドロカルバゾールの下記式中、R 及び R' は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、及びアリールからなる群から独自に選ばれ；m 及び n は数字；R¹ 及び R² は、アルキル、アリール、及びジアリールアミノアリールからなる群から独自に選ばれ；R³ 及び R⁴ は、水素原子、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲン；p は数字である。

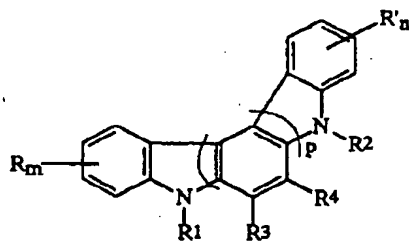
【0013】

【化 5】

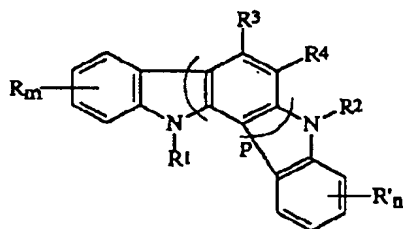
9



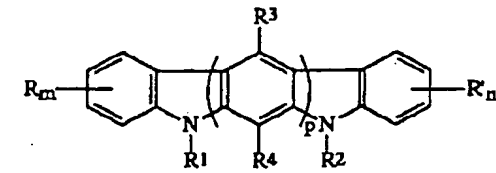
(Ia)



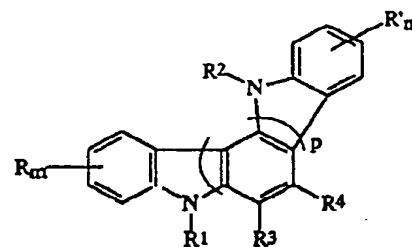
(IIa)



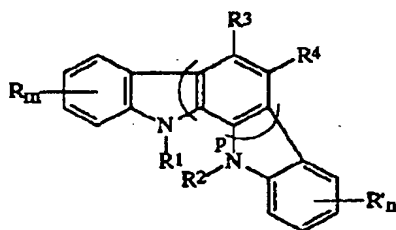
(IIIa)



(IVa)



(Vla)



(VIa)

本発明の実施の形態は、支持基板、光電子発生層、本願中に図示された式のインドロカルバゾールの順に配列された画像形成部材上に、静電潜像を形成し；潜像を現像し；現像した静電画像を適切な基板に転写することを含む画像形成法において、画像形成部材は約400から約800ナノメートルの波長の光に露光される画像形成法を含む。

【0014】実施の形態において、本発明の画像形成部材は、いくつかの公知の方法によって調製できる。プロセスパラメータや層のコーティング順は、例えば求める部材によって異なる。画像形成部材の光電子発生層と電荷輸送層は、溶液または分散物として、スプレー塗工機、浸漬塗工機、押出し塗工機、ローラ塗工機、ワイヤー塗工機、スロット塗工機、ドクターブレード塗工機、グラビア塗工機などを使用して所定の基板上にコーティングし；40から約200℃で10分から数時間、静置または空気流下で乾燥する。コーティングは、乾燥後、約0.01から約30μm厚の最終コーティングをして仕上げる。所定の光伝導層の製作条件は、最終の完成部材が性能及びコストの面で最適となるように調整される。

【0015】本発明の画像形成部材に用いられる基板層の例は、不透明、または実質的に透明であり、必要な機械的性質を有する適切な材料である。したがって、基板

は、市販ポリマーのMYLAR（商品名）、チタン含有MYLAR（商品名）などの無機または有機高分子材料を含む絶縁材料層と、酸化スズインジウムまたはアルミニウムなどの半導体表面層をその上に配置した有機または無機材料からなる層、または、アルミニウム、クロム、ニッケル、真鍮などを含む導電材料の層とを含む。基板は、フレキシブル、シームレス、または剛性で、形状は、例えば、プレート、円筒状ドラム、スクロール、エンドレス・フレキシブルベルトなど様々である。一実施の形態では、基板はシームレスのフレキシブルベルトの形態である。ある状況下においては、基板の裏面にコーティングを施すのが望ましい。特に、基板が、例えばMAKROLON（商品名）として市販されているポリカーボネート材料など、フレキシブルの有機高分子材料の場合のカール防止層などである。

【0016】基板層の厚さは、経済性など多くの要因に左右されるが、この層の実質的な厚さは、例えば3,000μmを越えるか、システムに悪影響を及ぼさない最小厚である。実施の形態では、この層の厚さは約75から約300μmである。

【0017】一般的に、光電子発生層の厚さは、他の層の厚さやこの層に含まれる光電子発生材料の量など、いくつかの要因に左右される。したがって、この層の厚さは、例えば約0.05から約15μm、更に詳しくは、

例えば、各光電子発生組成物、もしくは顔料が約 30 から約 75 容積%含まれる場合、約 0.25 から約 1 μm である。実施の形態における本層の最大厚は、主に、光電感度、電気的性質、機械的性質などの要因によって決まる。光電子発生層のバインダ樹脂は、必要に応じて適切な様々な量、例えば約 1 から約 20、更に詳しくは約 1 から約 10 重量%存在し、いくつかの公知のポリマーから選ばれる。例えば、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ(塩化ビニル)、ポリアクリレート類及びメタクリレート類、塩化ビニルと酢酸ビニルのコポリマー類、フェノキシ樹脂類、ポリウレタン類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどである。本発明の実施の形態では、コーティング用の溶媒は、先に被覆されたデバイスの他の層を妨害したり悪影響を及ぼさないものを選ぶのが望ましい。光電子発生層のコーティング溶媒として選ばれる溶媒の例は、ケトン類、アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、エーテル類、アミン類、アミド類、エステル類などである。具体的には、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコール、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メトキシエチルなどである。

【0018】本発明の実施の形態における光電子発生層のコーティングは、スプレー、浸漬、またはワイヤバー法で行い、光電子発生層の最終乾燥厚を、例えば約 40 から約 150 $^{\circ}\text{C}$ で約 5 から約 90 分乾燥後、例えば約 0.01 から約 30 μm 、好ましくは約 0.1 から約 15 μm とする。

【0019】光電子発生顔料に用いるポリマーバインダ材料の実例は、本願中に記載のもの、及び米国特許第 3,121,006 号に開示されているポリマーである。

【0020】通常支持基板と接触する接着剤として、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリウレタン、及びポリアクリロニトリルなどの各種の公知物質を必要に応じて選ぶことができる。この層の厚さは、例えば、約 0.001 から約 1 μm である。この層は、必要に応じて、有効な適量、例えば約 1 から約 10 重量%の導電性及び非導電性粒子、例えば酸化亜鉛、二酸化チタン、窒化ケイ素、カーボンブラックなどを含むことにより、例えば、本発明の実施の形態においては更に望ましい電氣的及び光学的性質が提供される。

【0021】輸送層に用いる高絶縁の透明ポリマーバインダ材料の例は、米国特許第 3,121,006 号に記

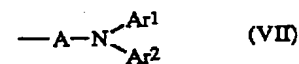
載されている。具体的には、ポリカーボネート類、アクリレートポリマー類、ビニルポリマー類、セルロースポリマー類、ポリエステル類、ポリシロキサン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、及びエポキシ類、並びにそれらのブロック、ランダム、または交互共重合体である。好ましい電氣的に不活性のバインダは、分子量が約 20,000 から約 100,000 のポリカーボネート樹脂を含むが、中でも分子量約 50,000 から約 100,000 のものが特に好ましい。一般的に、輸送層は、約 10 から約 75 重量%の電荷輸送材料を含むが、好ましくは約 35 から約 50 重量%である。

【0022】詳しくは、本発明の光伝導性画像形成部材は、式(Ia)から(VIa)のいずれかで表され、式中の R 及び R' は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、及びアリールからなる群から独自に選ばれ；m 及び n は 0 ないし 4 の数字；R¹ 及び R² は、アルキル、アリール、及びジアリールアミノアリールの各基からなる群から独自に選ばれ；R³ 及び R⁴ は、水素原子、アルキル、アルコキシ、アリール、またはハロゲン原子；p は 1 ないし 3 の数字であるインドロカルバゾールを含む。インドロカルバゾール化合物は、本願中に示されているとおり、いくつかの利点を有する。例えば、優れた正孔輸送能力、優れた熱安定性を発揮し、また、薄膜の正孔輸送成分として真空蒸着が可能である。インドロカルバゾール類を正孔輸送成分として使用すると、画像形成部材の運転性能と寿命が大幅に改善される。

【0023】R¹ 及び R² に選ばれるアリール基の具体例は本願に示したとおりで、例えば、フェニル、ピフェニル、ナフチル、チエニルなど、及びそれらの置換誘導体である。置換基は、アルキル、アルコキシ、アリール、及びハロゲン原子などである。R¹ 及び R² には、次式(VII)で表されるアミノアリール基を選ぶこともできる。

【0024】

【化6】

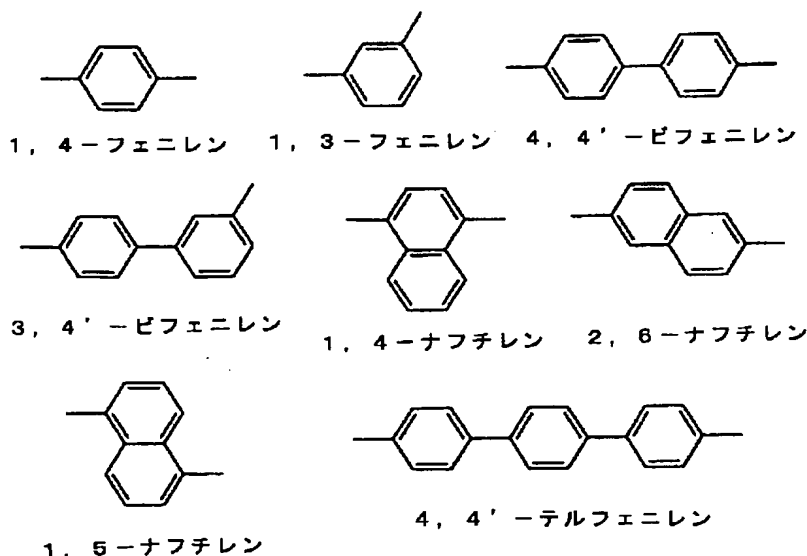


ここで、A はアリーレン；Ar¹、Ar² は、例えば、フェニル、トリル、キシリル、クロロフェニルなどのハロフェニル、アルコキシフェニル、ナフチルなどからなる群から独自に選ばれる、炭素原子数約 6 から約 30 のアリール基である。アリーレン基の実例は、炭素原子数約 7 から約 25 の、例えば 1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、3,4'-ビフェニレン、1,4-ナフチレン、2,6-ナフチレン、1,5-ナフチレン、4,4'-テルフェニレン、及びそれらの置換誘導体で、置換基は、例えば、炭素原子数 1 から約 5 のアルキル、フェニル、及び、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 から約 12 のアルキル及びアルコキシで置換されたアリールなどである。アリーレンは次式で

表される。

【0025】

【化7】



R¹及びR²がアリール基であるインドロカルバゾールの正孔輸送化合物(I a)から(VI a)は、式(I b)から(VI b)で表されるジヒドロインドロカルバゾールから選ばれた、対応するジヒドロインドロカルバゾール前駆物質とハロゲン化アリールを、銅触媒、特に、係属中の米国特許出願第791, 694号、第791, 696号、第790, 669号、及び米国特許第5, 538, 829号、第5, 648, 542号、第5, 654, 482号、及び第5, 648, 539号に記載の配位子銅触媒の存在下で、ウルマン(Ullmann)縮合して調製する。前記各特許の開示内容はすべて本願に引用して援用する。公知の文献法により容易に得られるジヒドロインドロカルバゾール類の具体例は、例えば、5, 11-ジヒドロインドロ[3, 2-b]カルバゾール、5, 7-ジヒドロインドロ[2, 3-b]カルバゾール、5, 12-ジヒドロインドロ[3, 2-c]カルバゾール、5, 10-ジヒドロインドロ[3, 2-a]カルバゾール、11, 12-ジヒドロインドロ[2, 3-a]カルバゾールなどである。

【0026】ウルマン縮合に利用されるハロゲン化アリールの実例は、ヨードベンゼン、3-ヨードトルエン、4-ヨードトルエン、4-ヨード-1, 2-キシレン、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、4-ヨードビフェニル、4-ヨード-4'- (3-メチルジフェニルアミノ)-1, 1'-ビフェニル、4-ヨード-4'- (ジフェニルアミノ)-1, 1'-ビフェニル、N, N-ジフェニル-4-ヨードアニリン、N-フェニル-N-3-トリル-4-ヨードアニリンなどである。ウルマン縮合は、一般的に、例えばドデカン、トリデカン、キシレン、スルホラン、沸点が例えば約150℃を越える高沸点石油エーテルなどの不活性溶媒中で、90から約300℃、好ましくは約150から250℃の反

応温度で行われる。銅粉末、酸化銅(I)、塩化銅

(I)、硫酸銅(II)、酢酸銅(II)など、ウルマン縮合に適切な銅触媒は、いずれも本発明のプロセスに使用できる。ジヒドロインドロカルバゾール化合物に対する銅触媒の有効モル比は約0.01から約0.5である。縮合反応は、塩基、例えばアルカリ金属の水酸化物または炭酸塩、具体的には水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムなどによって非常に促進される。縮合後、反応混合物は室温付近まで冷却され、生成物は、例えばろ過やクロマトグラフィーなど公知の分離技術によって単離される。生成物は、一般的に、IRやNMRなどの公知の分析技術によって確認する。

【0027】インドロカルバゾールの正孔輸送分子は、様々な用例に応じて、多くの形態で利用される。例えば、1つ以上のインドロカルバゾール化合物から形成される薄膜であったり、例えば、米国特許第4, 265, 990号に記載のトリアリールアミン類をベースにした他の公知の正孔輸送材料との混合物から形成された薄膜として使用される。膜は、例えば、真空蒸着、スピンコーティング、分子線エピタキシー法など、多くの製作技術によって形成される。別の用例では、インドロカルバゾール正孔輸送化合物を、輸送媒体中の活性正孔輸送成分として、ポリマーマトリックス、またはゾルゲルマトリックス中に分散させている。これらの用例に使用するマトリックスバインダには、ポリカーボネート類、ポリエステル類、またはポリ炭化水素類、及び無機ポリマー類などの従来のポリマーのいずれも使用される。

【0028】本発明の光伝導性画像形成部材に使用される、式(I a)から(VI a)で表されるインドロカルバゾール化合物の具体例は下記の通りであるが、中でも(1)、(2)、(3)、(4)、(7)、(8)、(11)、(13)、(19)、(24)、(25)、

(30)、(36)、(41)、(43)、(46)、
(48)、(49)、及び(51)が好ましい。

【0029】(1) 5, 11-ジ-*m*-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、
(2) 5, 11-ビス (3, 4-ジメチルフェニル) -
5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、
(3) 5, 11-ジ-1-ナフチル-5, 11-ジ
ヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(4)
5, 11-ビス [4' - (3-メチルジフェニルアミ
ノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 11-
ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(5)
5, 11-ジフェニル-5, 11-ジヒドロインドロ
[3, 2-b] カルバゾール、(6) 5, 11-ビス
(1, 1'-ビフェニル-4-イル) -5, 11-ジヒ
ドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(7) 5,
11-ビス (3-メトキシフェニル) -5, 11-ジヒ
ドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(8) 5,
11-ビス (4-クロロフェニル) -5, 11-ジヒド
ロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(9) 5, 1
1-ビス [4' - (4-メチルジフェニルアミノ) -
1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒド
ロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(10) 5,
11-ビス [4' - (ジフェニルアミノ) -1, 1'-
ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインド
ロ [3, 2-b] カルバゾール、(11) 5, 11-ビス
[4' - (ジ-*p*-トリルアミノ) -1, 1'-ビフェ
ニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3,
2-b] カルバゾール、(12) 5, 11-ビス [4'
- (3, 4-ジメチルジフェニルアミノ) -1, 1'-
ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインド
ロ [3, 2-b] カルバゾール、(13) 5, 11-ビス
[4' - (3-メトキシジフェニルアミノ) -1, 1'-
ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインド
ロ [3, 2-b] カルバゾール、(14) 5, 11-ビ
ス [4' - (3-クロロジフェニルアミノ) -1, 1'-
ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインド
ロ [3, 2-b] カルバゾール、(15) 5, 11-ビ
ス [4' - (4-クロロジフェニルアミノ) -1, 1'-
ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインド
ロ [3, 2-b] カルバゾール、(16) 5, 11-ビ
ス [4' - (ジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェ
ニル-4-イル] -2, 8-ジメチル-5, 11-ジヒド
ロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(17) 5,
11-ビス [4' - (4-メチルジフェニルアミノ) -
1, 1'-ビフェニル-4-イル] -2, 8-ジメチル
-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾ
ール、(18) 5, 11-ビス [4- (ジフェニルアミ
ノ) フェニル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2
-b] カルバゾール、(19) 5, 11-ビス [4-
(3-メチルジフェニルアミノ) フェニル] -5, 11

-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(2
0) 5, 11-ビス [4- (4-メチルジフェニルアミ
ノ) フェニル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2
-b] カルバゾール、(21) 5, 11-ビス [4-
(ジフェニルアミノ) フェニル] -2, 8-ジメチル-
5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾ
ール、(22) 5, 11-ビス [4- (4-メチルジフェ
ニルアミノ) フェニル] -2, 8-ジメチル-5, 11
-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール、(2
3) 5, 11-ビス [4- (1-ナフチルフェニルアミ
ノ) フェニル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2
-b] カルバゾール、(24) 5, 7-ジ-*m*-トリル
-5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-b] カルバゾ
ール、(25) 5, 7-ビス (3, 4-ジメチルフェニ
ル) -5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-b] カルバ
ゾール、(26) 5, 7-ジ-1-ナフチル-5, 7-
ジヒドロインドロ [2, 3-b] カルバゾール、(2
7) 5, 7-ジフェニル-5, 7-ジヒドロインドロ
[2, 3-b] カルバゾール、(28) 5, 7-ビス-
(1, 1'-ビフェニル-4-イル) -5, 7-ジヒド
ロインドロ [2, 3-b] カルバゾール、(29) 5, 7
-ビス (3-メトキシフェニル) -5, 7-ジヒド
ロインドロ [2, 3-b] カルバゾール、(30) 5, 7-
ビス [4' - (3-メチルジフェニルアミノ) -1,
1'-ビフェニル-4-イル] -5, 7-ジヒドロイン
ドロ [2, 3-b] カルバゾール、(31) 5, 7-ビ
ス [4' - (ジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェ
ニル-4-イル] -5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-
b] カルバゾール、(32) 5, 7-ビス [4' - (ジ
-*p*-トリルアミノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イ
ル] -5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-b] カルバ
ゾール、(33) 5, 7-ビス [4' - (ジフェニルア
ミノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イル] -2, 10
-ジメチル-5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-b]
カルバゾール、(34) 5, 7-ビス [4- (ジフェ
ニルアミノ) フェニル] -5, 7-ジヒドロインド
ロ [2, 3-b] カルバゾール、(35) 5, 7-ビス
[4- (3-メチルジフェニルアミノ) フェニル] -
5, 7-ジヒドロインドロ [2, 3-b] カルバゾ
ール、(36) 5, 8-ジフェニル-5, 8-ジヒド
ロインドロ [2, 3-c] カルバゾール、(37) 5, 8-
ジ-*m*-トリル-5, 8-ジヒドロインドロ [2, 3-
c] カルバゾール、(38) 5, 8-ビス- (1, 1-
ビフェニル-4-イル) -5, 8-ジヒドロインド
ロ [2, 3-c] カルバゾール、(39) 5, 8-ジ-1
-ナフチル-5, 8-ジヒドロインドロ [2, 3-c]
カルバゾール、(40) 5, 8-ビス [4- (3-メ
チルジフェニルアミノ) フェニル] -5, 8-ジヒド
ロインドロ [2, 3-c] カルバゾール、(41) 5, 8
-ビス [4' - (3-メチルジフェニルアミノ) -1,

1'-ビフェニル-4-イル] -5, 8-ジヒドロインドロ [2, 3-c] カルバゾール、(42) 5, 10-ジフェニル-5, 10-ジヒドロインドロ [3, 2-a] カルバゾール、(43) 5, 10-ジ-m-トリル-5, 10-ジヒドロインドロ [3, 2-a] カルバゾール、(44) 5, 10-ビス-(1, 1'-ビフェニル-4-イル) -5, 10-ジヒドロインドロ [3, 2-a] カルバゾール、(45) 5, 10-ジ-1-ナフチル-5, 10-ジヒドロインドロ [3, 2-a] カルバゾール、(46) 5, 10-ビス-[4-(3-メチルジフェニルアミノ)フェニル] -5, 10-ジヒドロインドロ [3, 2-a] カルバゾール、(47) 5, 12-ジフェニル-5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(48) 5, 12-ジ-m-トリル-5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(49) 5, 12-ビス-(1, 1'-ビフェニル-4-イル) -5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(50) 5, 12-ジ-1-ナフチル-5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(51) 5, 12-ビス-[4-(3-メチルジフェニルアミノ)フェニル] -5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(52) 5, 12-ビス-[4'-(3-メチルジフェニルアミノ)-1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 12-ジヒドロインドロ [3, 2-c] カルバゾール、(53) 1, 1, 12-ジフェニル-11, 12-ジヒドロインドロ [2, 3-a] カルバゾール、(54) 1, 1, 12-ジ-m-トリル-11, 12-ジヒドロインドロ [2, 3-a] カルバゾール、(55) 1, 1, 12-ジ-p-トリル-11, 12-ジヒドロインドロ [2, 3-a] カルバゾール、など。

【0030】例えば、RやR'などの置換基は、ベンゼン環などの芳香族成分の適当な様々な位置に入ることができる。

【0031】

【実施例】実施例 I

5, 11-ジ-m-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (1) の合成:

5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾールの調製: メカニカルスラータと凝縮器を備えた 1.5 リットルのフラスコに、氷酢酸 (100 ml) と濃硫酸 (20 ml) を加えた。この混合物を氷浴で 10℃ に保冷し、これに、粉末のシクロヘキサン-1, 4-ジオンビスフェニルヒドラゾン (22.0 g) を攪拌しながら少しずつ加えた。前述の添加が終了した後、氷浴を取り除き、混合物を 23℃ に暖め、更に 10 分間攪拌した。次に、この混合物を発熱反応が生じるまで約 65℃ に加熱した。反応混合物を氷浴で冷却すると、5 分以内に薄茶色の固体が生成した。反応混合物は、室温約 25℃ で約 18 時間放置した後、ろ過した。次に、ろ過ケーキを

酢酸、水で洗浄し、沸騰メタノール中で 30 分間攪拌した。次いで、ろ過し、真空中で約 2 から 5 時間乾燥し、7.2 g の純 5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾールを淡黄色結晶として得た。

【0032】5, 11-ジ-m-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾールの調製: メカニカルスラータ、還流凝縮器、アルゴン口を備えた 200 ml の三口丸底フラスコをアルゴン雰囲気下にした後、5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (5.1 g, 0.02 mol)、3-ヨードトルエン (8.69 g, 0.04 mol)、硫酸銅 5 水塩 (0.25 g, 1.0 mmol)、炭酸カリウム (5.52 g, 0.04 mol)、n-トリデカン (5.0 ml) を入れた。アルゴン雰囲気下で、反応混合物を加熱マントルで約 250℃ に加熱し、この温度で反応を進め、約 6 時間で反応を完了した。混合物を約 100℃ に冷却し、100 ml のトルエンと 15 ml の水を激しく攪拌しながら加えた。得られた 2 相混合物を分液漏斗に移し、層を分離した。所望の生成物を含む有機相を水洗し、アルゴン雰囲気下で 25 g のアルミナで処理し、ろ過した。次に、ろ液を蒸発させ、残留物をシクロヘキサンから再結晶させて、純度約 99.9% の 5, 11-ジ-m-トリル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (1) 6.8 g を得た。

【0033】IR (KBr): 1,604, 1,588, 1,490, 1,475, 1,450, 1,321, 1,201, 1,153, 760, 745, 701 cm^{-1} 。

【0034】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.51 (s)、7.18~7.59 (m)、8.05 (s)、8.12 (d, $J=8.5\text{ Hz}$)。

【0035】実施例 II

5, 11-ジ-ビス (3, 4-ジメチルフェニル) -m-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (2) の合成: メカニカルスラータ、還流凝縮器、アルゴン口を備えた 200 ml の三口丸底フラスコをアルゴン雰囲気下にした後、5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (5.1 g, 0.02 mol)、3-ヨードトルエン (9.28 g, 0.04 mol)、硫酸銅 5 水塩 (0.25 g, 1.0 mmol)、炭酸カリウム (5.52 g, 0.04 mol)、n-トリデカン (5.0 ml) を入れた。アルゴン雰囲気下で、反応混合物を加熱マントルで約 250℃ に加熱し、この温度で反応を進め、約 6 時間で反応を完了した。反応混合物を約 100℃ に冷却し、100 ml のトルエンと 15 ml の水を激しく攪拌しながら加えた。得られた 2 相混合物を分液漏斗に移し、層を分離した。有機相を水洗し、アルゴン雰囲気下で 25 g のアルミナで処理し、ろ過した。ろ液を蒸発させ、残留物をシクロヘキサンから再結晶させて、純度約 99.8% の 5, 11

ービス (3, 4-ジメチルフェニル) -m-5, 1-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (2) 7.5 gを得た。

【0036】IR (KBr) : 1, 614, 1, 605, 1, 511, 1, 458, 1, 445, 1, 324, 1, 241, 1, 183, 851, 747, 743 cm^{-1} 。

【0037】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.42 (s), 2.44 (s), 7.14~7.47 (m), 8.03 (s), 8.12 (d, $J=8.5\text{Hz}$)。

【0038】実施例III

5, 11-ジ-1-ナフチル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (3) の合成: メカニカルスラータ、還流凝縮器、アルゴン口を備えた200 mlの三口丸底フラスコをアルゴン雰囲気下にした後、5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (5.1 g, 0.02 mol)、1-ヨードナフタレン (10.16 g, 0.04 mol)、硫酸銅5水塩 (0.25 g, 1.0 mmol)、炭酸カリウム (5.52 g, 0.04 mol)、n-トリデカン (5.0 ml) を入れた。アルゴン雰囲気下で、反応混合物を加熱マントルで約250℃に加熱し、この温度で反応を進め、約6時間で反応を完了した。反応混合物を約100℃に冷却し、100 mlのトルエンと15 mlの水を加え、30分間激しく攪拌した。得られた2相混合物を分液漏斗に移し、層を分離した。所望の生成物を含む有機相を水洗し、アルゴン雰囲気下で25 gのアルミナで処理、ろ過した。ろ液を蒸発させ、残留物をトルエンから再結晶し、純度約99.9%の5, 11-ジ-1-ナフチル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (3) 2.5 gを得た。

【0039】IR (KBr) : 1, 612, 1, 595, 1, 576, 1, 506, 1, 476, 1, 468, 1, 450, 1, 320, 1, 293, 1, 235, 1, 189, 1, 147, 803, 775, 746 cm^{-1} 。

【0040】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.98 (d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.13~7.48 (m), 7.54~7.62 (m), 7.71~7.80 (m), 8.0~8.15 (m)。

【0041】実施例IV

5, 11-ビス [4'- (3-メチルジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (4) の合成: メカニカルスラータ、還流凝縮器、アルゴン口を備えた100 mlの三口丸底フラスコをアルゴン雰囲気下にした後、5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (1.65 g, 6.45 mmol)、4-ヨード-4'- (3-メチルジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル (7.1 g, 15.5 mmol)、硫酸銅5水塩 (0.12 g, 0.5 mmol)、炭酸カリウム (2.1 g, 15.2 mmol)、n-トリデカン (5.0 ml) を入れた。次に、アルゴン雰囲気下で、反応混合物を加熱マントルで約250℃に加熱し、この温度で反応を進め、約6時間で反応を完了した。反応混合物を25℃に冷却し、反応生成物を析出させた。固体生成物をろ過、水洗、ろ過した。粗生成物は、溶出液に暖めたトルエンを用いてアルミナ上でカラムクロマトグラフィーにより精製した。純度約99.9%の5, 11-ビス [4'- (3-メチルジフェニルアミノ) -1, 1'-ビフェニル-4-イル] -5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b] カルバゾール (4) 3.45 gを得た。

【0042】IR (KBr) : 1, 598, 1, 495, 1, 450, 1, 320, 1, 291, 1, 277, 1, 232, 742, 695 cm^{-1} 。

【0043】 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6-\text{CDCl}_3$) : δ 2.30 (s), 6.88~7.51 (m), 7.66 (d, $J=8.6\text{Hz}$), 7.76 (d, $J=8.6\text{Hz}$), 7.93 (d, $J=8.6\text{Hz}$), 7.99 (s), 8.17 (s), 8.19 (d, $J=8.6\text{Hz}$)。

【0044】実施例V

光伝導性画像形成部材は、チタン化MYLAR (商品名) の支持基板上に、光電子発生層と正孔輸送層を順次コーティングして調製する。支持基板は、0.025 μm の薄いシランブロッキング層と、0.1 μm の薄いポリエステル接着層で予め被覆できる。光電子発生層は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンタイプVなど、いくつかの光電子発生顔料を含む。タイプVのヒドロキシガリウムフタロシアニン (HOGaPC) の分散物は、1/8インチ (0.3175 cm) のステンレススチールボール70 g入りの30 mlガラスびんに9.0 gのクロロベンゼンを入れ、その中で0.125 gのタイプVと0.125 gのポリスチレン-b-ポリビニルピリジン (PSPB) を粉砕して調製する。ガラスびんは、Nortonローラミルに置き、300 rpmで20時間運転する。次に、1 mlのフィルムアプリケータを用いて、分散物をチタン化MYLAR (商品名) 基板にコーティングし、光電子発生層を形成する。形成した光電子発生層HOGaPCは、135℃で20分乾燥すると、最終的に約0.3 μm の厚さになる。

【0045】正孔輸送層溶液は、上記実施例のようなインドロカルバゾール3 gと3.5 gのポリカーボネートを40 gのジクロロメタンに溶解して調製する。6 mlのフィルムアプリケータを用いて、溶液をHOGaPC発生層上にコーティングする。こうして得られた電荷輸送層は、100から135℃で乾燥した。

【0046】画像形成部材の電子写真に関する電気的性質は、公知の手段で測定できる。例えば、コロナ放電

源を用いて画像形成部材の表面を静電的に帯電させ、表面電位の初期値 V_0 が、電位計に取り付けた容量結合プローブによる測定で約 -800 ボルトになるようにする。暗闇に 0.5 秒間置いた後、帯電した部材の表面電位は暗現像電位 V_{ddp} になる。XBO150ワットの電球を備えたフィルタ付きキセノンランプからの光に露光すると、部材は光放電を誘発し、その結果、表面電位はバックグラウンド電位 V_{bg} に低下する。光放電の割合は、 $100 \times (V_{ddp} - V_{bg}) / V_{ddp}$ で算出される。所

10

望の露光の波長とエネルギーはランプの前に置くフィルタの種類で決めることができる。単色光の光電感度は、狭帯域フィルタを用いて測定した。

【0047】ヒドロキシガリウムフタロシアニンと実施例 I の電荷輸送層を有する帯電画像形成部材を、光度 10 erg s/cm^2 で 830 ナノメートルの光に露光すると、 75% の光放電が観察された。画像形成部材を 680 と 830 ナノメートルの両方の光に露光すると完全に放電した。

20

30

40

50

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329737

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06
// C07D209/82

(21)Application number : 10-260328

(71)Applicant : TAIHO IND.CO LTD
NAKAYA TADAO

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : NAKAYA TADAO
YAMAUCHI TAKAO
KONISHI TAKANORI

(30)Priority

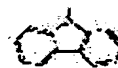
Priority number : 10 63370 Priority date : 13.03.1998 Priority country : JP

(54) ORGANIC MULTILAYER TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND SYNTHESIZING METHOD OF STRUCTURE BODY FOR ORGANIC MULTILAYER TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

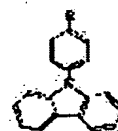
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To substantially lengthen the life of an element and enhance luminescent performance by using a carbazole derivative containing 9-carbazoyl in the molecule in a hole transport layer.

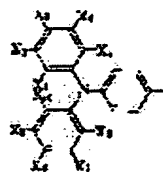
SOLUTION: This compound is a carbazole derivative represented by formula II (R is a nitrogen-containing allyl group) containing 9-carbazoyl represented by formula I in the molecular structure. The nitrogen-containing allyl group is represented by formula III. In the formula III, X1-X10 are selected from H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, and a phenyl group. A typical compound of formula IV, diphenylaminocarbazylbiphenyl(DPCBP) is synthesized through 4-iodine-4'-nitrobiphenyl, 4-carbazoyl-4'-nitrobiphenyl, and 4-carbazoylbiphenylamine. The carbazole derivative in which electrons can freely move through nitrogen atoms and the local existence of electrons is disturbed, has high melting point and high stability.



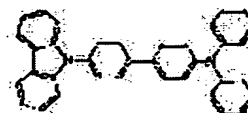
I



II



III



IV